PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-189880

(43)Date of publication of application: 13.07.1999

(51)Int.CI.

C23C 18/16

B01F 11/00 C25D 7/00

(21)Application number: 09-311374

(71)Applicant: JAPAN TECHNO CO.,LTD

(22)Date of filing:

27.10.1997

(72)Inventor: OMASA RYUSHIN

(30)Priority

Priority number: 09306629

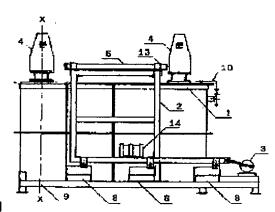
Priority date: 21.10.1997

Priority country: JP

(54) PLATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plating method regulating the rate of defectives to be generated caused by the incompleteness of piping to infinitely zero by securely and uniformly applying plating to fine pores. SOLUTION: In a plating method of subjecting the object to be plated to treatment in succession from a pretreating stage to a plating stage, (A) a vibrating and stirring device to a treating bath, (B) an aeration device to the treating bath, (C) devices 2 and 3 for applying rocking movement to an electrode bar from which the object to be plated is suspended and (D) devices 5 and 14 for applying vibration with the amplitude in the range of 0.5 to 1.0 mm by using a vibrating motor regulated to 10 to 60 Hz by an inverter via the electrode bar from which the object to be plated is suspended are operated at least in a cleaning tank, an electroless plating tank and/or an electrolytic plating tank in a pretreating stage for plating and a plating stage.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.07.1998

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2988624

[Date of registration]

08.10.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

CORRECTION

[Date of Correction] 15.04.2002

[Applicant]

[PAJ ORIGINAL] NIPPON TECHNO KK

[CORRECTED] JAPAN TECHNO CO.,LTD

[Inventor]

[PAJ ORIGINAL] OMASA TATSUAKI

[CORRECTED] OMASA RYUSHIN

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189880

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51) Int.Cl.6	識別記号	F I	-		
C23C 1	8/16	C 2 3 C	18/16	С	•
B01F 1	1/00	B01F	11/00	Λ	
C 2 5 D	7/00	C 2 5 D	7/00	J	

審査請求 有 請求項の数7 FD (全 14 頁)

		金工明水 有 明水坝の鉄イ ピロ (主 14 貝)
(21)出顧番号	特願平9-311374	(71)出願人 392026224
•	•	日本テクノ株式会社
(22) 出顧日	平成9年(1997)10月27日	東京都大田区池上6丁目8番5号
·		(72)発明者 大政 龍晋
(31)優先権主張番号	特願平9-306629	神奈川県藤沢市片瀬山 5 丁目28番11号
(32)優先日	平 9 (1997)10月21日	(74)代理人 弁理士 友松 英裔 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (JP)	

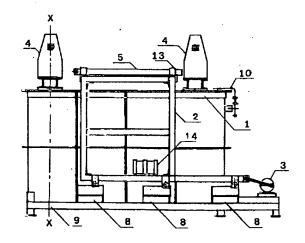
(54) 【発明の名称】 めっき方法

(57)【要約】

(修正有)

【課題】 微細孔に確実に、かつ均一にめっきすることにより、配線の不完備による不良品の発生率をかぎりなく零とするめっき方法の提供。

【解決手段】 被めっき物を前処理工程からめっき工程までを順次処理するめっき方法において、(A)処理浴に対する振動撹拌装置(図中4など)、(B)処理浴に対するエアレーション装置、(C)被めっき物が吊り下がっている電極バーに揺動を与えるための装置(図中2、3など)および(D)被めっき物が吊り下がっている電極バーを介してインバーターにより10~60Hzに調節した振動モーターを用いて振幅0.5~1.0mmの範囲の振動を与えるための装置(図中5、14など)を、めっきのための前処理工程およびめっき工程の少なくともクリーニング槽、無電解めっき槽および/または電解めっき槽において作動させることを特徴とする連続めっき方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被めっき物を前処理工程からめっき工程までを順次処理するめっき方法において、(A)処理浴に対する振動撹拌装置、(B)処理浴に対するエアレーション装置、(C)被めっき物が吊り下がっている電極バーに揺動を与えるための装置および(D)被めっき物が吊り下がっている電極バーを介してインバーターにより10~60Hzに調節した振動モーターを用いて振幅0.5~1.0mmの範囲の振動を与えるための装置を、めっきのための前処理工程およびめっき工程の少なくともクリーニング槽、無電解めっき槽および/または電解めっき槽において作動させることを特徴とする連続めっき方法。

【請求項2】 被めっき物を前処理工程からめっき工程までを順次処理するめっき方法において、(A)振動モーターを含む振動発生手段、それに連係して撹拌槽内で振動する振動棒に一段または多段に固定した振動羽根を振幅0.5~3.0mm、振動数200~800回/分で振動させるための振動撹拌手段、振動モーターを10~500Hzの間の任意の振動を発生できるように制御するためのインバーター、および振動発生手段と前記振動撹拌手段との接続部に振動応力分散手段を設けた処理浴に対する振動撹拌装置、(B)処理浴に対するエアレーション装置として、気孔径が20~400μm、気孔率が30~40%であるセラミツク散気管を用いたエアレーション装置

(C) 被めっき物が吊り下がっている電極バーを介して、揺動巾 $10\sim100\,\mathrm{mm}$ 、揺動数 $10\sim30\,\mathrm{mm}$ が吊動を与えるための揺動装置、(D) 被めっき物が吊り下がっている電極バーを介して、インバーターにより $10\sim60\,\mathrm{Hz}$ に調節した振動モーターを用いて振幅 $0.5\sim1.0\,\mathrm{mm}$ 、

振動数100~300回/分の振動を与えるための振動 装置を、めっきのための前処理工程およびめっき工程の 少なくともクリーニング槽、無電解めっき槽および/ま たは電解めっき槽において作動させることを特徴とする 連続めっき方法。

【請求項3】 被めっき物が孔径0.1 mm未満の小孔を有するものである請求項1または2記載の連続めっき方法。

【請求項4】 請求項3の被めっき物がプラスチック表面を有する積層板である請求項3記載の連続めっき方法。

【請求項5】 前記前処理工程およびめっき工程において、少なくともクリーニング槽、水洗槽、触媒槽、水洗槽、無電解めっき槽、水洗槽、電解めっき槽および水洗槽よりなる槽が設けられており、被めっき物が一定時間毎に各槽間を移動するようにした請求項2、3または4記載の連続めっき方法。

【請求項6】 (A)の振動モーターのHz数に対して

(D) の振動モーターのHz数が50~65%である請求項2、3、4または5記載の連続めっき方法。

【請求項7】 (A) における振動羽根がふっ素系ポリマーフィルムを介して振動羽根固定部材により挟みつけて固定されているものである請求項2、3、4、5または6記載の連続めっき方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、微細孔を有する被めっき物をめっきするのに好適な新規なめっき方法に関する。本発明は、今まで知られていためっき浴の振動撹拌手段、およびエアレーション、さらに被めっき物の揺動手段に加えて、新らたに、被めっき物に対しても10~60Hzの振動を与える手段を併用した新規な連続めっき方法に関する。本発明のめっき方法は、電解めっき、電解めっきと無電解めっきの併用および無電解めっきのいずれの方法にも適用できるものである。

[0002]

【従来技術】プリント配線基板は、ラジオ、テレビからコンピュータに至るすべての電子機器において、各種の素子を実装し相互に配線する基板として用いられている。このような基板表面に部品を付着し、接続する表面実装方式において、近年多ピン化や狭ピッチ化が進行しており、60ピン/1.0mmピッチのものか400ピン/0.3mmピッチのレベルを経て、400ピン/0.25~0.3mmピッチのレベルへ、さらにつぎのレベルへとどんどん技術が進歩している。

【0003】それにともなって、小型化、高性能化が求められ、積層基板の異なる層間の配線に必要な微細なスルーホール(貫通孔)や、行き止り構造の微細な孔(ブラインドホール)は、どんどんその径が小さくなり、最近では0.2mm以下から0.05mm以下へ、さらには0.03mm以下へと進んでいる。

【0004】このような微細孔は、そのなかにはいっている空気やゴミあるいは処理液は容易なことでは除去することができず、そのため、空気やゴミの存在していた部分にめっきが施されず導通不良発生の原因となったり、めっき液の微細孔への進入が不充分で、孔の内と外とでめっき膜の厚さが異ったり、孔の内にめっきされない部分が生じ、導通があっても抵抗値が高いなどの不都合があった。

【0005】一方、本発明者が先に開発した特公平6-71544号公報記載の特許技術は、めっき浴槽中の振動板を振動幅8~20mm、振動数200~600回/分で振動させてめっき浴を撹拌することによりめっきを行う技術を包含しており、とりわけ請求項3においてはエアレーションと被処理物の揺動手段の併用を提案している。本発明者はこのような微細な孔をもつ物品の微細孔へのめっきに対して前記特公平6-71544号の技術を適用すれば、従来のめっきにおけるめっき不良部分

の発生を回避できるものと考え、その方法を実施してみ たところ、たしかに不良率は減少したものの、また充分 満足できる段階には至っていなかった。

【0006】また、特開昭62-32690号では、被めっき物を揺動させるとともにこれに振動を与えながらめっきする方法が提案されているが、その振動はバイブレータにエアーを送って振動させるというだけであって、どのような振動かは皆目不明であり、しかもこの技術は全く実用化されていないところからみて、全く実効があがらないものであることが明らかである。

【0007】一方、本発明者は、振動撹拌、エアレーションおよび揺動の各条件をいろいろ変えて、種々の組合や条件におけるテストを繰り返したが、どうしても満足すべき結果が得られなかった。最終に残った手段として振動撹拌で水溶液に与えている振動手段を被めっき物にも与えてみたところ、驚くべきことに飛躍的に不良率を低減させることができ、本発明を完成するに至った。【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、プリント配線基板、IC基板などの微細配線において欠くことのできない0.2mm以下、好ましくは0.1mm未満、さらに好ましくは0.05mm以下、さらに一層好ましくは0.03mm以下の径を有する微細孔に確実に、かつ均一にめっきすることにより、配線の不完備による不良品の発生率をかぎりなく零とするめっき方法を提供する点にある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明は、被めっき物を 前処理工程からめっき工程までを順次処理するめっき方 法において、(A)処理浴に対する振動撹拌装置、

(B) 処理浴に対するエアレーション装置、(C) 被めっき物が吊り下がっている電極バーに揺動を与えるための装置および(D) 被めっき物が吊り下がっている電極バーを介してインバーターにより $10\sim60$ Hzに調節した振動モーターを用いて振幅 $0.5\sim1.0$ mmの範囲の振動を与えるための装置を、めっきのための前処理工程およびめっき工程の少なくともクリーニング槽、無電解めっき槽および/または電解めっき槽において作動させることを特徴とする連続めっき方法に関する。

【0010】本発明における前記(A)の処理浴に対する振動撹拌装置としては、振動モーターを含む振動発生手段、それで連係して撹拌槽内で振動する振動棒に一段または多段に固定した振動羽根を振幅0.5~3.0mm、振動数200~800回/分で振動させるための振動撹拌手段、振動モーターを10~500Hzの間の任意の振動、好ましくは30~60Hz、さらに好ましくは30~40Hzの任意の低周波振動を発生できるように制御するためのインバーター、および振動発生手段と前記振動撹拌手段との接続部に振動応力分散手段よりなるものであることが好ましい。

【0011】前記処理浴に対するエアレーション装置と しては、とくに制限はないが、被めっき物の存在する部 分を気泡により充分撹拌できる程度の散気管を設置す る。PVCのような合成樹脂パイプに気孔径1mm程度 の孔を多数設けたレベルの散気管ではエアー粒子が大き すぎて、効果的な電解熱の除去ができず、また電気抵抗 にバラツキが生じていたが、本発明に使用するエアレー ション装置は散気管としてセラミック製多孔質管を用い ることにより、前述の問題点を解消した。前記セラミッ ク製多孔質管としては、商品名アランダムのようなアル ミナ質グレーンを骨材とした高温焼成セラミック管が好 ましく、散気管の気孔径としては200~400µmが 好適であり、気孔率(表面積に対する割合)は30~4 0%程度が好ましい。散気管の外径は通常50~100 mmのもので、長さは、処理槽の長さにもよるが、通常 100~200mm程度のものである。設置方法にとく に制限はないが、複数本使用する場合は、被めっき物を はさむように散気管をとりつける。散気管と散気管の間 隔は100~200mmが好ましい。散気管と被めっき 物との間の垂直方向の間隔は通常100~300mmと することが好ましい。

【0012】被めっき物が吊り下がっている電極バーを介して与える揺動は、揺動巾 $10\sim100$ mm、好ましくは $20\sim60$ mm、揺動数 $10\sim30$ 回/分程度とすることが好ましい。

【0013】前記電極バーに振動を与えるための振動モーターのHz数は、(A)の振動モーターのHz数に対して50~65%であることが好ましく、そのHz数は10~60Hz、好ましくは20~35Hzであり、振幅は0.5~1.0mmである。この振動は被めっき物を振動させるが、処理液に流動を与えることはない。【0014】本発明のめっき方法は、微細孔を有する物

品とくに、微細孔を有するプリント配線基板やIC基板などのプラスチック表面を有する積層板めっき方法として極めて有用である。とくに微細孔が0.2mm以下、好ましくは0.1mm未満、さらに好ましくは0.05mm以下、さらに一層好ましくは0.03mm以下の径を有する微細孔を有するプリント配線基板、IC基板、金属板、プラスチック板などのめっきに大へん有用である。なお、本発明における無電解めっきおよび/または電解めっきの例としては、銅めっき、ニッケルめっき、銀めっき、すずめっき、金めっき、バラジウムめっき、はんだめっきなどを挙げることができる。

【0015】本発明における前記前処理としては、昭和46年7月25日日刊工業新聞社発行「めっき技術便覧」第117頁~148頁記載の酸洗、脱脂、各被めっき物への前処理や第655~665頁記載のクリーニング、エッチング、触媒化、化学めっき、活性化、銅ストライクなどのプラスチックスに対する前処理を意味しており、めっき工程としては、各種電気めっき工程のほ

か、無電解めっき工程も包含している。

【0016】本発明における(A),(B),(C),(D)の装置は、連続めっき方法の少なくとも主要工程のすべてにおいて使用するものであるが、好ましくはすべての工程において使用することである。

【0017】(装置A使用のメリット)めっき液における電解中、陰極面(被処理体)には、水素ガスが発生して液中で微細な泡となり、この泡が被処理体の表面全体を覆い、電気抵抗を増し、めっき速度が低下し、さらには均一電着性を阻害する。しかし、前述のような低周波振動により発生する流動を処理液に与えることにより、液中の表面張力をいちじるしく低下させることができ、その結果、被処理体表面に発生するガスはほとんどがそのまま系外に放出される。そのため電流分布は一層均一になり、また電気抵抗も低下するため、従来より数倍の高速で一層均一な電着性が得られる。

【0018】被めっき物の微細孔が $20\sim50\mu$ mといったように非常に微細なサイズの場合には、前述の振動による流動のみでは処理時間を長くしなければ所期の目的を達成することは大へん困難である。そこで、被めっき物を $10\sim30$ 回/分のようなレベルの揺動を与えると同時に被めっき物自体に $10\sim60$ Hz、好ましくは $20\sim35$ Hzの振動を与えることにより、極めて短時間に微細孔への処理液の流通が平均化される。

【0019】本発明は、散気管を用いることにより、これから発生する微細な多量の泡が被めっき物全体をつつむようにして上昇し、処理浴外に放出されるから、被めっき物より発生する電解熱(ジュール熱)を効果的にうばって迅速に被めっき物を冷却するとともに、被めっき物の微細孔より除去された空気やゴミも効果的に除去することができるので、被めっき物にヤケやコゲを生じることなく、均一にめっきできる。

【0020】前記A、B、C、Dの各手段の併用により処理液、とくにめっき液中においては、めっきされた層とめっき浴との間に形成されやすい境界層が非常に破壊されやすいので、処理浴の被めっき物表面への供給が極めて円滑となり、これが処理の均一化、めっき表面の平滑化、光沢の良さに大きく貢献する。

【0021】プリント配線基板の連続めっきにおける代表的な工程は下記のとおりである。

(プラスチックへのめっき工程に準ずる)

○クリーニング→水洗→エッチング→水洗→○触媒化→ 水洗→○無電解銅めっき→水洗→硫酸洗→○硫酸銅めっ き→水洗→(乾燥)

これらの工程において各水洗工程は二槽に分けて実施することが多く、無電解めっきや電気めっきも二槽に分けて行うことが多い。連続めっきを簡単に行うためには、被めっき物を一定時間が経過したら持ち上げて次の槽に移動させるシステムとするのが一番簡単であるが、これを実施すると処理を長時間必要とする処理浴も短時間で

よい処理浴も、その処理槽の数が同一である限り同じ処理時間になってしまう。したがって長時間の処理が必要な槽は2つ以上の槽とすることにより処理時間を長くすることができる。また、水洗のように前の工程の付着液の除去を完全にするためには槽を変えた方が水洗効率がよいので、この点からも水洗槽を複数個とすることは有意義である。このような連続かっき工程においては、本発明の前記(A)~(D)の装置は、少なくとも前記〇印のついた工程において使用するが、好ましくは、さらに水洗工程以外のすべての工程において、できれば、水洗工程を含むすべての工程において使用することがより好ましい。

【0022】前記クリーニング工程は、いわゆる脱脂工程であったり、脱脂に加えてプラスチックスを膨潤させるための工程であったりすることができる。

【0023】前記エッチング工程は、古くはサンドブラストや液体ホーニング法で機械的に表面に凹凸を形成させていたが、最近では薬液による化学処理で凹凸を形成することが一般的である。例えば硫酸-クロム酸混液や鉱酸、濃厚アルカリの溶液を用いてプラスチックスの表面に凹凸を形成する工程である。

【0024】触媒化工程は、エッチング後の表面に、パ ラジウムなどの触媒層を植えつけ、無電解めっきの下準 備をする工程である触媒付与法には、センシタイジング →アクチベーティング法とキャタライジング→アクセラ レーティング法などが用いられている。前者は、プラス チックスを還元力の強いスズイオン溶液に浸漬して表面 にスズを配着させ、つぎに触媒能のあるパラジウムイオ・ ン溶液に浸漬し、プラスチック表面にレドックス反応を 起こさせて触媒層を定着させる方法であり、後者は、ス ズイオンとパラジウムイオンを混合させた状態の溶液に プラスチックスを浸漬して表面にコロイド状のパラジウ ム・スズまたはパラジウム・スズ錯体化合物を配着さ せ、つぎにスズを除去しパラジウムを活性化する方法で ある(1992年9月20日 大日本図書株式会社発 行、財団法人日本化学会編、「一億人の化学・II めっ きとハイテク」第92~97頁参照)。

【0025】本発明における前処理槽およびめっき槽に前記(A),(B),(C),(D)の装置を設置した一具体例を図1~3に示す。図1は平面図であり、図2は正面図であり、図3はその側面図である。そして、この図1~3の振動モーター4を含む振動撹拌装置の部分のみは、その断面図として図4および図5に示す。図4は図2のX-X線断面図であり、図5は図3のY-Y線断面図である。

【0026】図1~3において、前記(B)のエアレーション装置は、2本の散気管12,12とそれに圧縮空気を送るための圧縮空気入口10で示されている。

【0027】図1~3において、揺動装置は、揺動モーター3、揺動モーターの動きにより揺動する揺動用受枠

2、および揺動用受枠2に陰極棒受け13により固定された陰極兼用吊り下げ具5が設けられており、被めっき物は前記陰極兼吊り下げ具5に電気的にも物理的にもしっかりと接続固定されている。

【0028】そして、この揺動用受枠2に振動を与えるため、揺動用受枠の適正個所に振動モーター14を固定し、この振動モーター14の振動が揺動用受枠2を振動させ、これがIC基板などの被めっき物に伝達される仕組になっている。このときの揺動は10~60mm、好ましくは20~50mmの振幅で、10~30回/分の割合でゆっくり揺動するものである。

【0029】この具体例においては、揺動方向は図1や図2の左右方向であるが、揺動用受枠2の振動は振幅0.5~1.0mmで振動しており、このときに用いる振動モーターは、インバーターにより10~60Hz、好ましくは20~35Hzの振動を発生している。

【0030】浴に対する振動撹拌装置の一例は、図4、5に示したが、振動撹拌装置自体はこの例に限るものではなく、本発明者の出願にかかる特開平6-304461号、特開平6-312124号、特開平6-330395号、特開平8-173785号、特開平9-40482号公報および特公平6-71544号公報記載の振動撹拌装置を使用することができる。

【0031】前記振動応力分散手段は、例えば、振動発 生装置と振動棒の接続部において、振動棒の周りに設け られるゴム質リングであり、その長さは振動棒の直径よ り長く、通常、振動棒の直径の3~8倍であり、かつそ の太さは振動棒の直径より1.3~3.0倍とくに約 1.5~2.5倍大きいものが好ましい。別の見地から 述べれば、振動棒の径が10~16mmの丸棒であると きは、ゴム質リングの肉厚は10~15mmが好まし く、振動棒 (丸棒) の直径が20~25 mmのときは、 ゴム質リングの肉厚は20~30mmが好ましい。ゴム 質リングを使用しないケースにおいては、振動応力が振 動伝達部材と振動棒との接合部分近辺に集中し、振動棒 が折れ易いという問題点があるが、ここにゴム質リング を挿着することにより、完全に解消することができる。 【0032】前記振動羽根板は、材質として、好ましく は薄い金属、弾力のある合成樹脂、ゴム等が使用できる が、その厚みは振動モーターの上下の振動により、少な くとも羽根板の先端部分がフラッター現象(波を打つよ うな状態)を呈する厚みとすることもでき、これにより 系に振動に加えて流動を与えることができる。金属の振 動羽根板の材質としてチタン、アルミニウム、銅、鉄 鋼、ステンレス鋼、これらの合金が使用できる。合成樹 脂としては、ポリカーボネート、塩化ビニル系樹脂、ポ リプロピレンなどが使用できる。振動エネルギーを伝え て振動の効果を上げるため厚みは特に限定されないが一 般に金属の場合はO. 2~2 mm、プラスチックの場合 は0.5~10mmが好ましい。過度に厚くなると振動

撹拌の効果が減少する。

【0033】振動羽根板の材質として弾性のある合成樹脂、ゴム等を使用する場合には、厚みは特に限定されないが一般に $1\sim5$ mmが好ましいが、金属たとえばステンレスの場合は $0.2\sim1$ mmたとえば0.5 mmのものが好ましい。また、振動板の振幅は、 $2\sim30$ mm、好ましくは $5\sim10$ mmである。

【0034】振動軸に対し振動羽根部は一段又は多段に取り付けることができる。振動羽根は、処理液の深さに応じて複数枚を使用することができる。多段の段数を増加する場合、振動モーターの負荷を大きくすると振動巾が減少し、振動モーターが発熱する場合がある。

【0035】また、振動羽根は、振動棒に対してすべて直角にとりつけてもよいが、振動棒の直角方向を0°としたとき(+)または(-)の方向に5~30°、好ましくは10~20°傾斜してとりつけることが好ましい(図4、図6参照)。また、振動羽根固定部材と振動羽根は振動軸の側面からみて一体的に傾斜および/またはわん曲していることができる。わん曲している場合でも、全体として5~30度とくに10~20度の傾斜をもたせることが好ましい。

【0036】振動羽根は振動羽根固定部材により上下両面から挟みつけて振動棒に固定することにより振動羽根部を形成することができる。具体的には前記振動羽根は、振動棒にねじ切りをしておき、ビスによってしめつけて固定することもできるが、図6に示すように振動羽根17を上下からはさみつけるように補助的に振動羽根固定部材18,18を用いて抑え、この振動羽根固定部材18,18をビス24,24でしめつけ、振動羽根17を固定することが好ましい。

【0037】振動羽根部に傾斜および/またはわん曲を与えた場合には、多数の振動羽根部のうち、下位の1~2枚を下向きの傾斜および/またはわん曲とし、それ以外のものを上向きの傾斜および/またはわん曲とすることもできる。このようにすると、撹拌槽底部の撹拌を充分行うことができ、下部に溜りが発生するのを防止することができる。

【0038】また、撹拌槽の底部のみは撹拌したくない場合には、前記下向きわん曲の振動羽根板を取りはずすことにより対処できる。たとえば沈殿物などの不要成分を下部に溜めて、これを拡散させることなく、下部より取り出す場合には好都合である。

【0039】振動撹拌装置は、図9、10に示すように処理槽の一端に設けるだけでもよいが、図1、2に示すように処理槽の両端に設けることにより大型槽に対応させることができる。また、振動撹拌装置として図示したものは、いずれも上下に振動羽根を振動させるタイプのものを示したが、本出願人の出願にかかる特開平6~304461号公報や図7、図8に示すように振動方向を水平方向とし、振動羽根17を処理槽1の底部に付設す

るやり方もある。この場合、図8の左側に設置した振動 モーター27を中心とする左側の重さと右側の重さのバ ランスを取るため、左側の重みと釣り合いのとれた重み をもつバランサー26を設けることが好ましい。

【0040】振動棒は、振動モーターに直結して使用す ることもできるが、本発明者の発明にかかる特開平6-304461号公報や特開平6-330395号公報記 載のように振動モーターの振動を振動枠を介して振動棒 に伝えられる形式を採用することもできる。

【0041】また、振動羽根17と振動羽根固定部材1 8,18との間にふっ素系ポリマーフィルム23,23 を介在させると振動羽根の破損率が大幅に低減するので 好ましい。ふっ素系ポリマーとしては、ポリテトラフル オロエチレン (PTFF)、テトラフルオロエチレン/ ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラ フルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテ ル共重合体 (PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレ ン(PCTFE)、ポリふっ化ビニリデン(PVD F)、ポリふっ化ビニル、エチレン/テトラフルオロエ チレン共重合体(ETFE)、エチレン/クロロトリフ ルオロエチレン共重合体、プロピレン/テトラフルオロ エチレン共重合体などを挙げることができるが、とくに ふっ素系ゴムのものが好ましい。

[0042]

【実施例】以下に実施例を挙げで本発明を説明するが、 本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

(3)振動撹拌装置:

振動モーター: 250W×200V×3相

: 有効面積300×150mmのもの、厚さ0.6mm

6枚、α=15°(すべて上向)

振動羽根の振幅:1.5mm

:40Hz(インバーターにより調節) 振動周波数

【0047】(4)エアレーション装置

セラミック質散気管は外径75mm、内径50mm、長 さ500mm、気孔径約200μmのもの2本を用い た。1本当り気孔率40%、空気量約40リットル/分 【0048】(5)揺動装置

ギァーモーター又はシリンダーモーターにより20回/ 分で前後に40mmの幅の揺動を与える。

【0049】(6)揺動装置に付設する振動装置 揺動用受枠2の適宜箇所に振動モーター(40W)14 を固定し、インバーターを介して振動モーター14を3

(0051)

(8) エッチング浴(槽の内寸: 450×180×650)

硫酸(s.g.1.84) リン酸(s.g.1.74)

無水クロム酸

浴温と時間

【0052】(9)第一触媒浴(槽の内寸:450×2 00×650)

塩化第一錫 10g/リットル

【0043】実施例1

図1~5に示すように処理槽に(A)振動撹拌装置、

(B) エアレーション装置、(C) 被めっき物の吊り下 げ具に揺動を与えるための装置および(D)被めっき物 に吊り下げ具を介して振動を与える装置をとりつけ、下 記の条件で、前処理およびめっき処理を行った。

【0044】(1)被めっき物:厚さ0.5mmの34 0×340mmのガラスエポキシ銅張り積層板に設けら れている微細スルーホールの直径は下記の4種

- 0.5 mm
- 0.2 mm
- 0.1 mm
- $0.05 \, \text{mm}$

【0045】(2)処理槽の配置

脱脂槽(○)→湯洗槽→水洗槽→水洗槽→エッチング槽 →水洗槽→水洗槽→第一触媒槽(○)→第二触媒槽

(○) →水洗槽→水洗槽→アクセラレータ槽(○) →水 洗槽→水洗槽→無電解銅めっき槽(○)→無電解銅めっ き槽(○)→水洗槽→水洗槽→硫酸槽→硫酸銅めっき槽 (○)→硫酸銅めっき槽(○)→水洗槽→水洗槽→乾燥 槽、いずれも処理時間は5分、電流密度は2A/dm² とした。

○印の槽には前記4つの(A)~(D)の装置をとりつ けた。

[0046]

OHz、振幅O.8mmで振動させる。

【0050】(7)脱脂浴(槽の内寸:450×350

×650mm、幅×長さ×高さ)

炭酸ナトリウム 40g/リットル 第三リン酸ナトリウム 20g/リットル 水酸化ナトリウム 5g/リットル 界面活性剤 1g/リットル

浴温と時間 60℃,5分

500ミリリットル/リットル 100ミリリットル/リットル

> 30g/リットル 65℃,10分

濃塩酸 40ミリリットル/リットル

浴温と時間 室温, 5分

【0053】(10)第二触媒浴(槽の内寸:450×

350×650)

450×180×650)

塩化パラジウム

0.1g/リットル

硫酸

75ミリリットル/リットル

塩酸

1ミリリットル/リットル

浴温と時間

50℃,5分

浴温と時間

室温,5分

[0055]

【0054】(11)アクセラレーター浴(槽の内寸:

(12)無電解硫酸銅めっき浴(槽の内寸:450×350×650)

硫酸銅(CuSO₄·5H₂O) 10g/リットル ロッセル塩(KNaT・4H2O) 35g/リットル 水酸化ナトリウム

8g/リットル ホルマリン(37%) 20g/リットル

安定剤 少量

ΡН 12.5~13 浴温と時間 40℃, 10分

[0056]

(13) 硫酸銅めっき浴(槽の内寸: 450×450×650)

硫酸銅(CuSO₄·5H₂O) 75g/リットル 190g/リットル

硫酸

導電性付与剤

光沢剤

浴温と時間

40℃, 10分 し、実施例1の被めっき物を実施例1の各浴を用いてめ っき処理を行った。その結果を表1に示す。

50mg/リットル

【0059】比較例3

5ミリリットル/リットル

以上の条件でめっき処理を行い、その結果を表1に示 す。

【0057】比較例1

前記(B)のエアレーション装置と前記(C)の揺動装 置のみを設置し、実施例1の被めっき物を実施例1の各 浴を用いてめっき処理を行った。その結果を表1に示 す。

【0058】比較例2

前記(B)のエアレーション装置、前記(C)の揺動装 置、および(D)の揺動装置に対する振動装置を設置

前記(A)の振動撹拌装置、前記(B)のエアレーショ ン装置および前記 (C) の揺動装置を設定し、実施例1 の被めっき物を実施例1の各浴を用いてめっき処理を行 った。その結果を表1に示す。

[0060]

【表1】

例	使用装置	俄細 孔径 (皿)	最高電流 密度 * 1 (A/dm³)	貫通孔のめっき のつきまわり性 *2 (%)	標準 偏差 σ *4	ガスピット 不良率 * 5 (%)
比較例1	(B), (C)	0.5 0.2 0.1 0.05	3 3 3	42 40 14 ×*3	4.5 4.5 4.5 4.5	 20 30
比較例2	(B), (C), (D)	0.5 0.2 0.1 0.05	3. 5 3. 5 3. 5 3. 5	52 38 20 ×	4.0 4.0 4.0 4.0	- 10 20 -
比較例3	(A), (B), (C)	0.5 0.2 0.1 0.05	4. 0 4. 0 4. 0 4. 0	60 53 42 18	3.5 3.5 3.5 3.5	- 5 10 -
実施例1	(A), (B), (C) (D)	0.5 0.2 0.1 0.05	12. 0 12. 0 12. 0 12. 0	95 92 90 86	1.2 1.2 1.2 1.2	- 0 0 -

- *1 最高電流密度とは、次第に電流密度を上げてゆき、ヤケコゲが発生しない段階の最高の電流密度を指す。
- * 2 (貫通孔中央部の平均めっき厚) ÷ (基板平坦部の平均めっき厚) × 100
- *3 ×はスルーホール内にめっきがされていないことを示す。
- *4 σはめっき厚みのバラツキの標準偏差を示す。
- *5 ガスピット不良率 (%) は、めっきの導通試験に合格したテスト品を拡大鏡による外観検査と X線検査により不良品を見出す方法でガス等の付着による不良品を見出す方法により求めた。

【0061】実施例2

(A)、(B)、(C)、(D)の各装置の配置は、実施例1と同一としたが、処理槽の配置はつぎのように変更し、ニッケルめっきを行った。電流密度はいずれも2 A/d m^2 とした。

【0062】(1)処理槽の配置

膨潤槽(○)→水洗槽→エッチング槽(○)→水洗槽→中和槽→水洗槽→触媒槽→水洗槽→アクセラレータ槽→水洗槽→無電解ニッケルめっき槽(○)→水洗槽→活性化槽→水洗槽→ストライクめっき槽→水洗槽→硫酸銅めっき槽→水洗槽→ニッケルめっき槽→水洗槽

〇印の槽には前記 4 つの (A) ~ (D) の装置をとりつけた。

【0063】(2)膨潤浴

炭酸ナトリウム 90g/リットル

第三リン酸ナトリウム 20g/リットル

水酸化ナトリウム5 g/リットル界面活性剤1 g/リットル水溶性溶剤8 0 g/リットル

浴温と時間 80℃で5分

【0064】(3)エッチング浴

クロム酸400g/リットル硫酸400g/リットル

浴温と時間 65℃で5分 【0065】(4)中和浴

塩酸 50ミリリットル/リットル

【0066】(5)触媒浴

塩化パラジウム 0.2g/リットル

 塩化第一錫
 20g/リットル

 濃塩酸
 200ミリリットル/リットル

浴温と時間 室温で5分

【0067】(6)アクセラレータ浴

硫酸 100ミリリットル/リットル 浴温と時間 50℃で5分

【0068】(7)無電解ニッケルめっき浴

【ひひひひ】(1)無電所ニックルのうつ

硫酸ニッケル 30g/リットル次亜リン酸ソーダ 20g/リットル

クエン酸アンモニウム 50g/リットル

浴温と時間 40℃で10分

【0069】(8)活性化浴

硫酸 50g/リットル

浴温と時間 室温で1分

【0070】(9)ストライクめっき浴

硫酸ニッケル 200g/リットル

塩化ニッケル 40g/リットル ホウ酸 40g/リットル

浴温と時間 50℃で5分

【0071】(10)硫酸銅めっき浴

硫酸銅(CuSO₄・5H₂O) 75g/リットル

硫酸

190g/リットル

導電性付与剤

50g/リットル

浴温と時間

40℃で10分

【0072】(11)ニッケルめっき浴

硫酸ニッケル 200g/リットル

塩化ニッケル 40g/リットル ホウ酸 30g/リットル

光沢剤 少量

浴温と時間 50℃で10分

【0073】比較例4

前記(B)のエアレーション装置と前記(C)の揺動装置のみを設置し、実施例2の被めっき物を実施例2の各浴を用いてめっき処理を行った。その結果を表2に示す。

【0074】比較例5

前記(B)のエアレーション装置、前記(C)の揺動装置、および(D)の揺動装置に対する振動装置を設置し、実施例2の被めっき物を実施例2の各浴を用いてめっき処理を行った。その結果を表2に示す。

【0075】比較例6

前記(A)の振動撹拌装置、前記(B)のエアレーション装置および前記(C)の揺動装置を設定し、実施例2の被めっき物を実施例2の各浴を用いてめっき処理を行った。その結果を表2に示す。

【0076】 【表2】

例	使用装置	敬細 孔径	最高電流 密度#1	貫通孔のめっき のつきまわり性	標準 偏差
		(m)	(A/dm²)	*2 (%)	σ *4
比	(B), (C)	0.5	3. 5	45	4.7
較		0.2	3. 5	40	4.7
例		0.1	3. 5	25	4.7
4		0.05	3. 5	×*3	4.7
比	(B), (C), (D)	0.5	4.0	ს 5	4.5
較		0.2	4.0	40	4.5
例		0.1	4.0	30	4.5
5		0.05	4.0	×	4.5
比	(A), (B), (C)	0.5	6	65	4.0
較		0.2	6	55	4.0
例		0.1	6	45	4.0
6		0.05	6	35	4.0
実	(A), (B), (C)	0.5	14	98	1.5
施	(D)	0.2	14	90	1.5
例		0.1	14	88	1.5
2		0.05	14	84	1.5

^{*1} 最高電流密度とは、次第に電流密度を上げてゆき、ヤケコゲが発生しな

- い段階の最高の電流密度を指す。
- *2 (貫通孔中央部の平均めっき厚) ÷ (基板平坦部の平均めっき厚) × 100
- *3 ×はスルーホール内にめっきがされていないことを示す。
- *4 σはめっき厚みのバラツキの標準偏差を示す。
- *5 ガスピット不良率(%)は、めっきの導通試験に合格したテスト品を拡大鏡による外観検査とX線検査により不良品を見出す方法でガス等の付着による不良品を見出す方法により求めた。

【0077】実施例3

プリント配線基板の厚みを0.8mm、貫通孔の直径を0.1mmとした以外は実施例1を繰り返し、この場合、実施例1より厚さが1.6倍で、かつ

(厚み) ÷ (直径) = $0.8 \div 0.1 = 8$

すなわちアスペクト比が8という極めてアスペクト比が高い条件における実地である。この結果を表3に示す。 【0078】比較例7

前述のとおり、アスペクト比を8とした以外は比較例1 と同様の処理を実施例3のプリント配線基板に対して繰り返した。この結果を表3に示す。

【0079】比較例8

前述のとおり、アスペクト比を8とした以外は比較例2 と同様の処理を実施例3のプリント配線基板に対して繰り返した。この結果を表3に示す。

【0080】比較例9

前述のとおり、アスペクト比を8とした以外は比較例3と同様の処理を実施例3のプリント配線基板に対して繰り返した。この結果を表3に示す。

[0081]

【表3】

例	使用装置	厚 み (<u>m</u>)	孔 径 (皿)	アスペ クト比	貫通孔のめっき のつきまわり性 (%)
比較例?	(B), (C)	0.8	0.1	8	20
比較例8	(B), (C), (υ)	0.8	0.1	8	30
比較例 9	(A), (B), (C)	0.8	0.1	8	45
実施例3	(A), (B), (C) (D)	0.8	0.1.	8 .	86

【0082】以上、表1~表3のデータを総合すると、装置B、Cのみを併用した場合に比べて、装置B、C、Dとしたときあるいは装置A、B、Cを併用したときは、貫通孔のめっきのつきまわり性とめっき厚のバラツキの標準偏差はそれなれに多少の改善が認められる。しかしながら、A、B、C、Dの四つの装置を併用した本

発明の場合には、貫通孔のめっきのつきまわり性、標準 偏差およびガスピット不良率において、飛躍的に向上していることを示しており、その効果の顕著性は比較例2 および3と実施例1;比較例5および6と実施例2ならびに比較例8および9と実施例3のデータを見れば明白である。

【0083】実施例4

図9~11に示す装置を使用した。

【0084】被めっき物

厚さ8mmのA4版サイズの大きさをもつガラスエポキシ銅張り積層板に直径0.05mmの微細スルーホールを有するものを2枚平行に吊してめっきを行った。

【0085】振動撹拌装置は実施例1と同じものを用いた。

【0086】エアレーション装置は外径75mm、内径50mm、気孔径200μm、気孔率40%の散気管2本を用いた。

【0087】揺動装置は20回/分で±15mmの幅の 揺動を与えた。

【0088】1. 脱脂・膨潤工程(エチルセロソルブよ りなる水溶性溶剤とアルカリ成分を含む商品名エンプレ ートMLB-496使用)

槽の内寸: 180×750×500mm (幅×長さ×高さ)

処理条件: (A)、(B)、(C)、(D)の4つの装置を作動させて60℃で5分間処理。

2. 水洗工程

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間水 洗。

3. エッチング工程(過マンガン酸カリを含む商品名エンプレートMLB-497使用)

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (A)、(B)、(C)、(D)の4つの装置を作動させて70℃で5~10分間処理。

4. 水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理。

5. 水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理

6. 還元工程(H₂SO₄を含む商品名エンプレートML B-791使用)

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (A)、(B)、(C)、(D)の4つの装置を作動させて60℃で5分間処理。

7. 水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理。

8. コンディショナー工程(界面活性剤を含む商品名メ ・ルプレートPC-321使用)

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、60℃で5分間 処理。 9. 水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処

埋。

10. マイクロエッチング工程(過硫酸塩を含む商品名メルプレートAD-331使用)

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、65℃で5分間 処理。

11. 水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理

12. 希硫酸洗工程(10%H₂SO₄)

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理。

13. 水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理

14. プレディップ工程(塩素酸塩を含む商品名エンプレートPC-236使用)

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理。

15. アクティベーション工程 (Sn、Pd各イオンを 含むコロイド液である商品名エンプレートアクチベータ ー444使用)

槽の内寸: 180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理。

16.水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理

17. アクセレーション工程(界面活性剤を含む商品名メルプレートPA-360使用)

槽の内寸: 180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理。

18. 水洗工程

槽の内寸:180×450×500

処理条件: (B)の装置を作動させて、室温で5分間処理

19. 無電解網めっき工程 (実施例1の組成に準じた商品名メルプレートCu-390使用)

槽の内寸:180×750×500

処理条件: (A)、(B)、(C)、(D)の4つの装置を作動させて、室温で20分間処理。

20. 水洗工程

槽の内寸:180×750×500

処理条件: (B) の装置を作動させて、室温で5分間処

理。

21. 希硫酸洗工程($10\%H_2SO_4$)

槽の内寸:180×750×500

処理条件:室温で1分間処理。

22. 電気めっき工程 (実施例1の組成に準じた銅めっ

き浴)

槽の内寸:180×750×500

処理条件: (A)、(B)、(C)、(D)の4つの装

置を作動させて、30℃で20分間処理。

23. 水洗工程

槽の内寸:180×750×500

処理条件: (B) の装置を作動させて、室温で5分間処

理。

No. 1、3、19、22の槽は(A)の装置を設ける分だけ大きい槽となった。

【0089】評価

最高電流密度

 $12.0 \,\mathrm{A/d}\,\mathrm{m}^2$

貫通孔のめっきまつわり性

90%以上

U

1.2

ガスピット不良率

0%

[0090]

【効果】(1)本発明により、0.03~0.05mm といったような微細孔の内面にまで均一にめっきすることができるようになり、これによりIC積層基板やプリント配線基板の不良率を大幅に低下させることができた。

- (2) 本発明により、めっきの際のヤケやコゲが発生しはじめる電流密度の限界値が大幅にアップしたので、めっき効率を大幅に向上することができた。
- (3) 貫通孔のめっきのまつわりつき性 (%) や σ で示されるめっき膜の均一性が著しく向上した。
- (4) ガスピット不良率 (%) を大幅に低下させることができた。
- (5) 高アスペクト比でかつ小孔用のプリント配線基板 のめっきに極めて優れている。
- (6)従来より優れた製品を従来より短時間で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置の1具体例を示すための平面図である。

【図2】図1の装置の正面図である。

【図3】図1の装置の側面図である。

【図4】図2のX-X線断面図である。

【図5】図3のY-Y線断面図である。

【図6】振動羽根を振動棒に固定する一態様を示す拡大 部分断面図である。

【図7】横振動撹拌装置の1例を示す平面図である。

【図8】図7の断面図である。

【図9】本発明に用いる装置の他の具体例を示すための 平面図である。

【図10】図9の装置の正面図である。

【図11】図9の装置の側面図である。

【符号の説明】

- 1 処理槽(前処理槽またはめっき槽)
- 2 揺動用受枠
- 3 揺動用受枠を揺動させるための揺動モーター
- 4 振動撹拌装置のための振動モーター
- 5 陰極
- 6 陽極
- 7 スライド式電極受
- 8 摇動枠用受台
- 9 装置受台
- 10 散気管に送るための圧縮空気入口
- 11 ヒーター
- 12 散気管
- 13 陰極棒受
- 14 揺動用受枠振動モーター
- 16 振動棒
- 17 振動羽根
- 18 振動羽根固定部材
- 19 振動応力分散手段
- 20 スプリング
- 21 上部支持枠
- 22 下部支持枠
- 23 ふっ素系ポリマーフィルム
- 24 ビス
- 25 振動伝達枠
- 26 バランサー
- 27 スプリング付支持棒
- 28 ヒーター
- 29 エアレーション用空気圧縮機
- 30 陰極ブースバー受け

